

論文の内容の要旨

論文題目	Study on the Structures and Magnetic Properties of Ground High-Spin 3d Homonuclear and 3d-4f Heteronuclear Complexes (基底高スピンとなる3dホモ金属および3d-4fヘテロ金属錯体の構造と磁性の研究)
学位 申請者	井田 由美

本論文は、単分子磁石材料に関する2つの化合物群、基底高スピンとなる3dホモ金属錯体および3d-4fヘテロ金属錯体の構造と磁性の研究を述べている。本論文は4章で構成されている。

第1章では、分子磁性体についての特徴を簡単に紹介した。中でも近年盛んに研究が行われている単分子磁石について、従来の永久磁石との比較を交えて説明した。続いて、現在の単分子磁石の研究情勢を簡単に概観して、この研究分野における本研究の位置付けと研究意義について述べた。また、本研究の磁気測定において物理的な背景・理論の焦点を絞り、重要な点をまとめた。

第2章では、3dホモ金属錯体として3個のニッケル(II)イオンを用いた正三角形配置の三核錯体を取り上げ、その構造と磁性について詳述している。

題材とする物質群の特徴は、 $\text{Ni}_3\text{O}_2\text{X}_3$ クラスターを中心に持つ錯陰イオン構造に3回軸対称を与えた点である。先行研究と比べると、磁化反転に関わるエネルギー障壁を高められ、磁性の解析を容易にし、合成手法が簡略化されたこと等が改善されている。三角形配置されたニッケルイオンのなす平面の周りをベルトのようにハロゲン化物イオンが二座架橋している。対象とする物質は3種あり、この中で構造上異なる点は、ニッケル三角平面に対して上下から三座架橋キャップするイオンの種類である。題材の1種は新規化合物である。

既知化合物の2種を含めて、これらのニッケル三角錯イオン系の磁性はまだ調査されていなかった。本磁気測定により、基底高スピン状態 $S=3$ を有すること、すなわち、ニッケル(II)イオン ($3d^8$) の有する $S=1$ が分子内で強磁性的にカップルしていることが分かった。また、 $S=3$ 化学種として磁気異方性定数 D が負となること、すなわち一軸異方性を有することがわかった。単分子磁石の開発においては、磁化反転の活性化エネルギーが $\Delta = |D|S^2$ で表されるため、この結果から、本物質群は単分子磁石の性能を有することが期待される。実際に、交流磁化率の測定において、磁化の反転に伴うダイナミクスが観測され、アレニウス挙動が認められた。

本物質群が当初の分子設計通りに潜在的単分子磁石となっていることは示されたが、分子間のハロゲン接触により、この接触を介して弱い反強磁性的カップリングが生じていることも明らかとなった。特に、低温で一次元的反強磁性鎖が発達したり、反強磁性磁気転移を示すものが見出された。この分子間の相互作用が、低温領域では相対的に顕在化するので、単分子磁石としての振る舞いは隠されてしまう。基底状態でスピンの多くを失っているのでゼロ磁場近傍では自発磁化もヒステリシスも見られなかった。しかし、磁場を印加して現れるメタ磁性的挙動には磁気ヒステリシスが付随することが見出された。

以上のことから、本系は、潜在的な単分子磁石を反強磁性的分子間相互作用で連結した特異な材料群であることが分かった。一般的に、単分子磁石の研究では分子間相互作用のない状況が望まれるので、このように分子間の相互作用が導入された系を詳細に調べた研究例は珍しい。

第3章では、3d-4fヘテロ金属錯体として、2つの銅(II)イオンと1つのジスプロシウム(III)イオンを含む三核錯体を取り上げた。類似のテルビウム(III)錯体は構造も磁氣的性質も既知ではあったが、クラマースイオン性に着目して測定に提供されたジスプロシウム錯体は新規化合物である。対象物質には、3d-4fイオンの間に酸素原子で二重架橋した構造が含まれる。この構造を共通とした2種のディスクリートな三核錯体および1種のポリマー状物質の計3種の物質を対象として、構造と磁性を精密に調査した。

磁気測定から、これらの化合物は基底高スピン状態を示し、3d-4fヘテロスピン系としては比較的強い強磁性的相互作用を示すことがわかった。交流磁化率測定から、ゼロ磁場において緩やかな磁気緩和が観測され、いずれも単分子磁石としての性能を有することが分った。

高周波高磁場電子スピン共鳴(HF-EPR)による交換パラメーター J の精密測定は申請者の所属する研究グループの独自な手法である。したがって、3d-4fヘテロスピン系でその交換相互作用の測定自体が新規性の高いものであり、さらに、特定の構造のシリーズを用いて交換相互作用を厳密に決定して比較する研究は、全く類例を見ず、非常に独創性の高いものである。本研究で用いた3種の対象化合物について、 $J/k_B = 2.25 \pm 0.05 \sim 1.79 \pm 0.04$ Kと決定することができた。

構造磁性相関図を描くにあたり、類似のDy-Cu構造を持つ2つの既知化合物の結果を合わせて計5種の化合物について考察した。いくつかの構造パラメーターと交換相互作用との相関を調べた結果、Dy-O-Cuの結合角とDy-O...O-Cuの「バタフライ角」を用いた場合に相関が見出された。結合角は角度が小さくなるにつれて、強磁性的相互作用が大きくなり、バタフライ角については、角度が大きくなる(4原子の平面性が高くなる)につれて交換相互作用が小さくなるという傾向が示された。

第4章では、全体のまとめと今後の展望について述べた。本研究成果により相互作用のメカニズムの理解が前進し、新規磁性材料の開発設計指針を提案することができると期待される。

論文審査の結果の要旨

学位申請者氏名 井田 由美

審査委員主査 石田 尚行

委員 平野 誉

委員 小林 義男

委員 中村 仁

委員 ※野尻 浩之

本論文は、単分子磁石材料に関する2つの化合物群、基底高スピンとなる3dホモ金属錯体および3d-4fヘテロ金属錯体の構造と磁性の研究を述べている。本研究では、磁気的パラメーター（交換相互作用定数、ゼロ磁場分裂定数、分子間相互作用など）の精密な解析が必要となる。全4章で構成されている。

第1章では、分子磁性体についての特徴が簡単に紹介されている。本論文の根底にある材料群は、一分子で磁気ヒステリシスを示す単分子磁石であり、従来の永久磁石との比較を交えて説明されている。続いて、現在の単分子磁石の研究情勢が簡単に概観されており、本研究が当該学問分野においてどのような位置づけを与えることができるかを理解することができる。また、本研究の磁気測定において物理的な背景・理論の焦点を絞り説明されている。

第2章では、ニッケル(II)イオンを用いた正三角形配置の三核錯体を取り上げ、その構造と磁性について詳述している。当該物質群は単分子磁石の性能を有することが予想され、実際に、交流磁化率の測定において、磁化の反転に伴うダイナミクスが観測され、アレニウス挙動が認められた。また分子間のハロゲン接触により、この接触を介して反強磁性的カップリングが生じていることも明らかとなった。

題材とする物質群の特徴は、Ni三核クラスターを中心に持つ錯陰イオン構造に3回軸対称を与えた点である。先行研究と比べると、磁化反転に関わるエネルギー障壁を高められ、磁性の解析を容易にし、合成手法が簡略化されたこと等が改善されたと主張されており、先行研究に比べて本研究の優位性を認めることができる。題材の1種は新規化合物であり、化学的合成、精製単離、物質同定などが十分に行われ、申請者の研究遂行における高い技術力が示されている。また、申請者は共同研究を通じてパルス磁場を用いた磁化曲線の測定を行い、相互作用定数の算出には磁化率と磁化の数値シミュレーションを行っている。物理と化学の境界領域の研究として高水準で研究が遂行されている。

本化合物群は、単分子磁石を反強磁性的分子間相互作用で連結した特異な材料群であることが明らかとなった。一般的に、単分子磁石の研究では分子間相互作用のない状況で調べられることが普通であり、本研究には研究着眼と成果に高い新規性を見出すことができる。この章に関連する論文発表は、BCSJ awardを受賞しており、外部評価も高い。

第3章では、2個の銅(II)イオンと1個のジスプロシウム(III)イオンを含む三核錯体を取り扱った。磁気測定から、これらの化合物は基底高スピン状態を示し、3d-4f ヘテロスピン系としては比較的強い強磁性的相互作用を示すことがわかった。交流磁化率測定から、ゼロ磁場において緩やかな磁気緩和が観測され、いずれも単分子磁石の性能を有することが分った。

ジスプロシウムイオンが本来有する磁気異方性のために、従来は交換相互作用を精密に測定することはできなかった。そこで申請者は高周波高磁場電子スピン共鳴(HF-EPR)による交換パラメーターの精密測定を適用した。3d-4f ヘテロスピン系でその交換相互作用の測定自体が新規性の高いものであり、さらに、特定の構造のシリーズを用いて交換相互作用を厳密に決定して比較する研究は、全く類例を見ず、非常に独創性の高いものである。申請者はHF-EPR測定を行い、周波数-磁場ダイヤグラムを用いた解析を行った。構造と磁気カップリングの相関の解釈については、一部には理論的解析を待たねばならない領域も残されている。しかし、実験と解析は非常に高い水準で遂行されており、経験的なものながら当該分野では初めての相関図を提案したことに対して、本研究に重要な意義を認めることができる。

4章では、全体のまとめと今後の展望について述べた。これらの研究成果により相互作用のメカニズムの理解が前進し、新規磁性材料の開発設計指針を提案することが可能になると期待される。

本学位申請論文では、数種類の新しい分子性磁性材料を開発し、それらを特徴づける交換相互作用を、先端の測定装置を駆使して決定したことが述べられた。全体を通じて、様々な物質が精密に合成・精製され、構造解析を含めて的確な手法を用いて同定された。さらに、物性測定とその解析は、高い技術力と洞察力をもって行われている。議論は、物理、化学の基盤にもとづいて矛盾無く展開されている。新規性の高い材料群の開発と、有意義な議論が提示されている。

本論文の成果に対して、磁気化学、無機化学・錯化学の面のみならず、固体物性物理の面からも相応の評価を与えることができる。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値を有するものと認める。